

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑩ DE 40 29 324 A 1

⑤1 Int. Cl. 5:  
A 61 K 7/13  
// D 06 P 3/08.1/32

②1 Aktenzeichen: P 40 29 324.6  
②2 Anmeldetag: 15. 9. 90  
④3 Offenlegungstag: 19. 3. 92

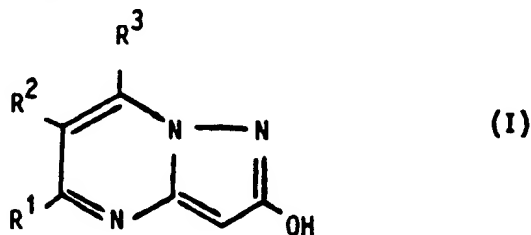
DE 40 29 324 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Rose, David, Dr., 4010 Hilden, DE; Höffkes, Horst,  
Dr.; Lieske, Edgar, 4000 Düsseldorf, DE

⑤4 Haarfärbemittel

⑤7 Pyrazolo-(1,5-a)-pyrimidine der Formel



worin die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine der Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe und die andere und  $R^3$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind, oder deren Salze, eignen sich als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen zur dauerhaften Färbung der Haare. Die neuen Kupplerkomponenten erzeugen mit Entwicklerverbindungen vom Typ der aromatischen oder heterocyclischen Aminoverbindungen intensive Oxidationsfarben im Bereich der rotbraunen bis blauvioletten Nuancen.

DE 40 29 324 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidinen als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp zur Herstellung von Haarfärbemitteln.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Als Entwickler-substanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate und Tetraaminopyrimidine eingesetzt. Als sogenannte Kupplersubstanzen werden m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone verwendet.

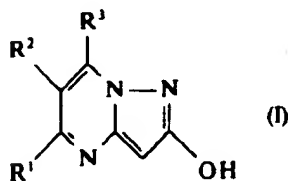
Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in einen kosmetischen Träger eingearbeitet, der ein leichtes Auftragen und Verteilen der Farbstoffe auf dem Haar ermöglicht. Als kosmetische Träger für die Oxidationsfarbstoffvorprodukte dienen Cremes, Emulsionen, Gele, Shampoos, Schaumaerosole oder andere, bevorzugt wäßrige Zubereitungen, die für eine Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Gute Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen, ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben. Auch soll der Farbaufzug gleichmäßig erfolgen, d. h. die stärker strapazierten Haarspitzen sollen nicht stärker gefärbt werden als der wenig geschädigte Haaransatz. Die damit erzeugten Färbungen müssen eine hohe Stabilität gegen Wärme, Licht und die bei der Dauerwellung des Haars verwendeten Chemikalien aufweisen. Schließlich sollen die Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Zahlreiche Oxidationsfarbstoffe, die für technische Zwecke, z. B. für die Farbphotographie, geeignet sind, sind daher für Oxidationshaarfärbemittel nicht brauchbar.

Aus Annalen der Chemie, Band 647 (1961), Seite 144 bis 148 war bekannt, daß sich Pyrazolo-pyrimidine oxidativ mit unsymmetrisch disubstituierten o- oder p-Phenylendiaminen oxidativ kuppeln lassen. Es wurde nun gefunden, daß dabei — unter Verwendung bestimmter Pyrazolo-pyrimidine — besonders wertvolle Oxidationshaarfärbungen erhalten werden können.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidinen der Formel I



worin die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine der Gruppen  $R^1$  und  $R^3$  eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe und die andere und  $R^2$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind oder deren Salzen als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen zur dauerhaften Färbung der Haare.

Die Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidine ist in Annalen der Chemie, Band 660 (1962), Seiten 104 bis 117 beschrieben. Sie erfolgt allgemein durch Kondensation von 3-Aminopyrazolon-(5) mit einer 1,3-Dicarbonylverbindung. Besonders geeignete Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidine sind als Beispiele (K1 bis K6) angegeben.

Die Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidine der Formel I stellen wertvolle Kupplerkomponenten (color modifier) dar, die mit einer Vielzahl bekannter Entwicklerkomponenten (primary intermediates, oxidation base) intensive Oxidationsfarben im Bereich der rotbraunen bis blauvioletten Nuancen ausbilden. Sie zeigen ein gutes Aufziehvermögen auf Keratinfasern, insbesondere auf menschliches Haar und bilden Haaranfärbungen mit guten Licht- und Wärmeechtheitseigenschaften.

Als Entwicklerkomponenten können alle hierfür bekannten Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei solche vom Typ der aromatischen oder heterocyclischen Aminoverbindungen. Solche geeigneten Entwicklerverbindungen sind z. B. p-Phenylendiamin, p-Tolylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N-Methyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-2-methyl-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, N-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-Ethyl-N-(2-methylsulfonamido)-ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2-Methoxy-p-phenylendiamin, 2-β-Hydroxyethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-6-methyl-p-phenylendiamin, 6-Methoxy-3-methyl-p-phenylendiamin, N-(2-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-Butyl-N-sulfobutyl-p-phenylendiamin, und andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere  $NH_2$ -Gruppen,  $NHR$ -Gruppen oder  $NR_2$ -Gruppen enthalten können, worin R Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen sind, sowie p-Aminophenol, Tetraaminopyrimidine (z. B. 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin oder 2-Dimethylamino-4,5,6-Triaminopyrimidin), Triamino-hydroxypyrimidine, Diaminodihydroxypyrimidine, Diaminopyridine oder 1-Phenyl-3-carbamido-4-aminopyrazolon-5.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffe und

dukte in einem kosmetischen Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte neben bekannten Entwicklerverbindungen vom Typ der vorgenannten aromatischen oder heterocyclischen Aminoverbindungen Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidine der Formel I gemäß Patentanspruch 1 als Kupplerkomponente in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels enthalten.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können neben den Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidinen der Formel I auch andere bekannte Kupplersubstanzen enthalten, wenn diese zur Modifizierung der Farbnuancen und zur Erzeugung natürlicher Farbtöne erwünscht sind. Solche üblichen Kupplerverbindungen sind z. B. m-Phenylendiamine, 2,4-Diaminophenyl-2-hydroxyethylether, oder Phenole, Resorcine, m-Aminophenole, Naphthole oder Pyrazolone. Gegebenenfalls können auch direktziehende Farbstoffe zusätzlich zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen eingesetzt werden. Solche direktziehenden Farbstoffe sind z. B. Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinonfarbstoffe oder Indophenole.

Zu den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidine und die gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen bekannten Kupplersubstanzen im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwickler-substanzen und Kupplersubstanzen in einem Molverhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

Es ist nicht erforderlich, daß die Pyrazolo-(1,5a)-pyrimidine der Formel (I) sowie die sonst in den Haarfärbemitteln vorhandenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder direkt ziehenden Farbstoffe einheitlich chemische Verbindungen darstellen. Vielmehr können diese auch Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden Kuppler- oder Entwicklersubstanzen sein.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Als Träger eignen sich bevorzugt wäßrige Zubereitungen, die sich gut auf das Haar auftragen und auf dem Haar verteilen lassen. Aufgrund ihrer strukturviskosen Eigenschaften eignen sich hierfür besonders fließfähige, aber verdickte Systeme, die nach dem Auftragen nicht vom Haar ablaufen. Bevorzugte Träger sind wäßrige Gele, Cremes, Emulsionen und schäumende Zubereitungen.

Übliche Bestandteile solcher Träger sind Tenside mit netzenden, und gegebenenfalls auch emulgierenden oder schäumenden Eigenschaften, emulgierte Fettkomponenten wie z. B. Fettalkohole, Fettsäureester, Paraffine, wasserlösliche, polymere Verdickungsmittel wie z. B. Stärke- und Cellulosederivate, Pflanzengumme, mikrobielle Polysaccharide oder synthetische wasserlösliche Polymerisate. Weitere übliche Bestandteile von Haarfärbemitteln sind haarpflegende und avivierende Zusätze wie z. B. wasserlösliche, kationische Polymerisate, Proteine, Proteinabbauprodukte, Pantothenäure, Glucose oder Cholesterin. Zur Stabilisierung der Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden außerdem oft geringe Mengen an wasserlöslichen Antioxidantien, z. B. Ascorbinsäure oder Natriumsulfit eingesetzt. Weiterhin können Puffersalze wie Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten sein.

Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Besonders geeignet als Träger ist eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 0,1 bis 25 Gew.-% einer Fettkomponente und 0,5 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder ampholytischen Tenside, bezogen auf das gesamte Haarfärbemittel.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% des gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt.

Die erfindungsgemäßen Oxidationshaarfärbemittel-Zubereitungen können einen weiten pH-Wert-Bereich von ca. 6 bis ca. 10 aufweisen. Bevorzugt wird aber ein pH-Wert von 8 bis 10 durch Zusatz von Ammoniak-Lösung eingestellt, da die Farbeintensität im schwach alkalischen Gebiet besonders hoch ist.

Die oxidative Entwicklung der Farbstoffe kann grundsätzlich durch Luftsauerstoff nach dem Auftragen des Haarfärbemittels auf dem Haar erfolgen. Um den Vorgang zu beschleunigen und die Einwirkungszeit des Oxidationsfärbemittels auf dem Haar abzukürzen, besonders aber wenn man neben der Färbung eine Aufhellung des Haarfarbtons erreichen will, werden chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Diese werden unmittelbar vor der Anwendung mit der Färbemittel-Zubereitung vermischt. Geeignete Oxidationsmittel sind wäßrige Lösungen von Wasserstoffperoxid oder pulverförmige Anlagerungsprodukte des Wasserstoffperoxids an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat.

Die Anwendung des auf diese Weise erhaltenen Farbe-Ansatzes erfolgt durch Aufbringen auf das Haar bei einer Temperatur von 15 bis 40°C, bevorzugt mit einem Pinsel oder einem Färbekamm. Nach einer Einwirkungszeit von 10 bis 40 Minuten wird überschüssiges Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo zur Haarfärbung verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

#### Beispiele

Die folgenden erfindungsgemäß geeigneten Kuppler (Komponente K) wurden nach Literaturangaben hergestellt:

- K1: 2-Hydroxy-5-methyl-7-ethyl-pyrazolo(1,5 $\alpha$ )-pyrimidin (Ann. 660 (1962), 110–111)  
 K2: 2-Hydroxy-5,6,7-trimethyl-pyrazolo(1,5 $\alpha$ )-pyrimidin (Ann. 660 (1962), 111)  
 K3: 2-Hydroxy-5,7-dimethyl-6-ethyl-pyrazolo(1,5 $\alpha$ )-pyrimidin (Ann. 660 (1962), 111)  
 K4: 2-Hydroxy-7-methyl-pyrazolo(1,5 $\alpha$ )-pyrimidin (Ann. 660 (1962), 111)  
 5 K5: 2-Hydroxy-5-methyl-pyrazolo(1,5 $\alpha$ )-pyrimidincarbonsäure-7 (Ann. 660 (1962), 111)  
 K6: 2,7-Dihydroxy-5,6-dimethyl-pyrazolo(1,5 $\alpha$ )-pyrimidin (Ann. 660 (1962), 111–112)

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

10	Fettalkohol C <sub>12</sub> –C <sub>18</sub>	10,0 g
	Fettalkohol C <sub>12</sub> –C <sub>14</sub> + 2EO-sulfat,	
	Na-Salz, 28%ig	25,0 g
	Wasser	60,0 g
15	Entwicklerkomponente (Komponente E)	7,5 mMol
	Kupplerkomponente (Komponente K)	7,5 mMol
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Inhibitor)	1,0 g
	konzentrierte Ammoniak-Lösung	bis pH = 9,5
20	Wasser	ad 100 g

Als Entwicklerkomponente (Komponente E) wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

- E1: p-Toluylendiamin  
 25 E2: N-Methyl-p-phenylendiamin  
 E3: 2-Chlor-p-phenylendiamin  
 E4: 2- $\beta$ -Hydroxyethyl-p-phenylendiamin  
 E5: N-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin  
 E6: N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin  
 30 E7: N-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin  
 E8: N-Ethyl-N-(2-methylsulfonamido)-ethyl-3-methyl-4-aminoanilin  
 E9: p-Aminophenol  
 E10: 2,6-Dichlor-p-aminophenol  
 E11: 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin  
 35 E12: 2-Dimethylamino-4,5,6-Triaminopyrimidin  
 E13: 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-aminopyrazolon-5  
 E14: 2,5-Diaminopyridin

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorgaben und des Inhibitors wurden zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3%ig) versetzt und vermischt.

45 Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ergebnisse der Haarfärbeversuche sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

50

55

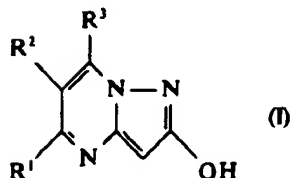
60

65

Haarfärbe- Beispiel Nr.	Entwickler Komponente	Kuppler Komponente	erhaltene Farbnuance	
1	E1	K1	braunviolett	5
2	E9	K1	hellbraun	
3	E10	K1	graumagenta	
4	E11	K1	rotbraun	
5	E12	K1	mattrot	
6	E1	K2	aubergine	10
7	E2	K2	aubergine	
8	E3	K2	violettbraun	
9	E4	K2	dunkelmagenta	
10	E6	K2	violett	
11	E9	K2	braun	15
12	E11	K2	braunorange	
13	E14	K2	rotbraun	
14	E1	K3	maron	
15	E5	K3	violett	
16	E7	K3	magenta	20
17	E8	K3	dunkelblau	
18	E9	K3	braun	
19	E11	K3	rotbraun	
20	E13	K3	magenta	
21	E1	K4	dunkelbraun	25
22	E9	K4	braunorange	
23	E1	K5	dunkelbraun	
24	E1	K6	braunviolett	
25	E9	K6	hellbraun	
26	E11	K6	fuchsrot	30

### Patentansprüche

#### 1. Die Verwendung von Pyrazolo-(1,5-a)-pyrimidinen der Formel I



worin die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine der Gruppen  $R^1$  und  $R^3$  eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe und die andere und  $R^2$  Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen sind, oder deren Salzen, als Kupplerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln mit einem Gehalt an üblichen Entwicklerverbindungen zur dauerhaften Färbung der Haare.

2. Oxidationshaarfärbemittel enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß neben bekannten Entwicklerverbindungen vom Typ der aromatischen oder heterocyclischen Aminoverbindungen Pyrazolo-(1,5-a)-pyrimidine der Formel I gemäß Patentanspruch 1 als Kuppler in einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g des Haarfärbemittels enthalten sind.

3. Oxidationshaarfärbemittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger eine Öl-in-Wasser-Emulsion mit einem Gehalt von 0,1 bis 25 Gew.-% einer Fettkomponente, 0,5 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder amphoteren Tenside, bezogen auf das Haarfärbemittel, enthalten ist.

- Leerseite -